

63-95450, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL
HAVING IMPROVED LIGHTFASTNESS OF DYE IMAGE; SHUICHI SUGITA, et al., G03C
7*33; G03C 7*26

63-95450

L3: 3 of 14

ABSTRACT:

PURPOSE:To improve lightfastness of magenta dye image, without generating
auxiliary absorption due to a formed magenta dye by incorporating at least
one of a specific magenta coupler and at least one of a specific compd. to
the titled material.

CONSTITUTION:The titled material comprises at least one of the magenta
coupler shown by formula I and at least one of the compd. shown by formula

63-95450

L3: 3 of 14

1. In formula I, Z is a nonmetal atomic group necessary for forming a
nitrogen contg. heterocyclic ring, X is hydrogen atom or a group capable of
releasing by reacting with an oxidant of a color developing agent, R is
hydrogen atom or a substituent. In formula II, R.sub.1 is alkyl, cycloalkyl,
or alkenyl group, etc., R.sub.2 is a group capable of substituting to a
benzene ring, (m) is an integer of 0.approx.4, R.sub.3 is -COR.sub.5,
COOR.sub.6 or -SO.sub.2R.sub.7, R.sub.5.approx.R.sub.7 are each alkyl or
aryl group, etc., R.sub.4 is hydrogen atom or the same meaning to that of
R.sub.1. Thus, the lightfastness of the magenta dye image is improved.

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月26日

G 03 C

7/38
7/26

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全19頁)

⑭ 発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特 願 昭61-241747

⑯ 出 願 昭61(1986)10月11日

⑰ 発 明 者	杉 田	修 一	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	吉 本	真 澄	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	島 田	尚 子	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	金 子	豊 隆	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発 明 者	仲 川	敏 夫	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 出 願 人	コニカ株式会社		東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
⑰ 代 理 人	弁理士 市之瀬 宮夫			

明 細 書

一般式 [I]

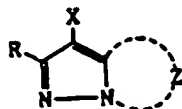
1. 発明の名称

色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式 [M-I] で表わされるマゼンタカラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

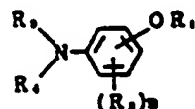
一般式 [M-I]



[式中、Z は含窒素複素環を形成するに必要なる非金属原子群を表わし、該 Z により形成される環は置換基を有してもよい。

X は水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により生成しうる基を表わす。

また R は水素原子または置換基を表わす。]



[式中、R₁ はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R₂ はベンゼン環に置換可能な基を表わす。n は 0~4 の整数を表わす。n が 2 以上のとき、R₂ は同一であっても異なってもよく、R₂ 同志で環を形成してもよく、R₂ と -OR₁ とで環を形成してもよい。R₃ は -COR₅、-COOR₆、又は -SO₂R₇ を表わし、R₅、R₆、R₇ はそれぞれアルキル基、アリール基、複素環基又は -N $\begin{matrix} R_8 \\ (R_8, R_9) \\ R_9 \end{matrix}$ を表わし、R₈、R₉ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基を

表わす)を表わす。R₄は水素原子またはR₁と同様の基を表わす。]

3. [発明の詳細な説明]

[産業上の利用分野]

本発明は形成される色素画像が熱や光に対して安定で、しかもステインの発生が防止されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

[発明の背景]

ハロゲン化銀写真感光材料より得られる色素画像は、長時間光に晒されても、高温、高湿下に保存されても変色しないことが望まれ、また、ハロゲン化銀写真感光材料の未発色部が光や熱で黄変(以下、Y-ステインと称する)しないものが望まれている。

マゼンタ色素画像形成用のカブラーとしては例えばピラソロン、ピラソロベンズイミダゾール、ピラソロトリアゾールまたはインダソロン系カブラーが知られている。

しかしながら、マゼンタカブラーの場合、未発色部の加熱によるY-ステイン、色素画像部の光

による褪色がイエローカブラーやシアンカブラーに比べて極めて大きくしばしば問題となっている。

マゼンタ色素を形成するために広く使用されているカブラーは、1, 2-ピラソロ-5-オン類である。この1, 2-ピラソロ-5-オン類のマゼンタカブラーから形成される色素は550nm付近の主吸収以外に、430nm付近の副吸収を有していることが大きな問題であり、これを解決するために種々の研究がなされてきた。

例えば米国特許 2,343,703号、英国特許第 1,059,994号等に記載されている1, 2-ピラソロ-5-オン類の3位にアニリノ基を有するマゼンタカブラーは上記副吸収が小さく、特にプリント用カラー画像を得るために有用である。

しかし、上記マゼンタカブラーは、画像保存性、特に光に対する色素画像の堅牢性が著しく劣っており、未発色部のY-ステインが大きいという欠点を有している。

上記マゼンタカブラーの430nm付近の副吸収を減少させるための別の手段として、英国特許 1,0

47,612号に記載されているピラソロベンズイミダゾール類、米国特許 3,770,447号に記載のインダソロン類、また同 3,725,067号、英国特許 1,252,418号、同 1,334,515号に記載の1H-ピラソロ[5, 1-c]-1, 2, 4-トリアゾール型カブラー、特開昭 59-171956号、リサーチ・ディスクローチャーNo.24,531に記載の1H-ピラソロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール型カブラー、リサーチディスクローチャーNo.24,626に記載の1H-ピラソロ[1, 5-c]-1, 2, 3-トリアゾール型カブラー、特開昭 59-162548号、リサーチ・ディスクローチャーNo.24,531に記載の1H-イミダゾ[1, 2-b]-ピラゾール型カブラー、特開昭 60-43659号、リサーチ・ディスクローチャーNo.24,230に記載の1H-ピラソロ[1, 5-b]ピラゾール型カブラー、特開昭 60-33552号、リサーチ・ディスクローチャーNo.24,220に記載の1H-ピラソロ[1, 5-d]テトラゾール型カブラー等のマゼンタカブラーが提案されている。これらの内、1H-ピラソロ

[5, 1-c]-1, 2, 4-トリアゾール型カブラー、1H-ピラソロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール型カブラー、1H-ピラソロ[1, 5-c]-1, 2, 3-トリアゾール型カブラー、1H-イミダゾ[1, 2-b]ピラゾール型カブラー、1H-ピラソロ[1, 5-d]ピラゾール型カブラーおよび1H-ピラソロ[1, 5-d]テトラゾール型カブラーから形成される色素は、430nm付近の副吸収が前記の3位にアニリノ基を有する1, 2-ピラソロ-5-オン類から形成される色素に比べて著しく小さく色再現上好ましく、さらに、光、熱、湿度に対する未発色部のY-ステインの発生も極めて小さく好ましい利点を有するものである。

しかしながら、これらのカブラーから形成されるアソメチン色素の光に対する堅牢性は著しく低く、その上、前記色素は光により変色し易く、特にプリント系ハロゲン化銀カラー写真感光材料の性能を著しく損なうものである。

また、特開昭 59-125732号には、1H-ピラソ

ロ〔5, 1-c〕-1, 2, 4-トリアゾール型マゼンタカブラーに、フェノール系化合物、または、フェニルエーテル系化合物を併用することにより、1H-ピラゾロ〔5, 1-c〕-1, 2, 4-トリアゾール型マゼンタカブラーから得られるマゼンタ色素顔料の光に対する感率性を改良する技術が提案されている。しかし上記技術においても、前記マゼンタ色素顔料の光に対する褪色を防止するには未だ十分とはいえず、しかも光に対する変色を防止することはほとんど不可能であることが認められた。

また、特開昭61-72246号には、ピラゾロアゾール型マゼンタカブラーに、アミン系化合物を併用することにより、ピラゾロアゾール型マゼンタカブラーより得られるマゼンタ色素顔料の光に対する褪色を防止すると同時に、光に対する変色を防止する技術が示されている。

上記技術においては、確かにマゼンタ色素顔料の光に対する変色を防止する効果は著しいものがあるが、光に対する褪色を防止する効果は未だ不

十分であり、より一層の改良が望まれている。

〔発明の目的〕

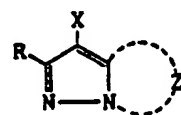
本発明の第1の目的は、形成されるマゼンタ色素の固相吸収がなく、マゼンタ色素顔料の光に対する感率性が著しく改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、光、固相に対して未見色部のγ-スチインの発生が防止されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明の上記目的は、ハロゲン化銀写真感光材料に下記一般式〔M-I〕で表わされるマゼンタカブラーの少なくとも1つおよび下記一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも1つを含有せしめることによって達成される。

一般式〔M-I〕

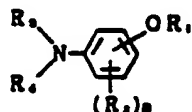


式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子または見色異論主鎖の酸化物との反応により離脱しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。

一般式〔I〕



式中、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R₂はベンゼン環に置換可能な基を表わす。2は0~4の整数を表わす。2が2以上のとき、R₂は同一であっても異なってもよく、R₂同士で環を形成してもよく、R₂と-OR₁とで環を形成してもよい。R₃は

-COR₅、-COOR₆、又は-SO₂R₇を表わし、R₅、R₆、R₇はそれぞれアルキル基、

アリール基、複素環基又は $\begin{matrix} R_8 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R_9 \end{matrix}$ (R₈、R₉

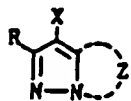
はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基を表わす)を表わす。R₄は水素原子またはR₁と同様の基を表わす。

以て示す

【発明の具体的構成】

本発明に係る開記一般式【M-I】

一般式【M-I】



で表わされるマゼンタオブラーに於いて、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子又は陽性現像主薬の酸化物との反応により離脱しうる基を表わす。

又Rは水素原子又は置換基を表わす。

Rの表わす置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アミノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、ヘテロ環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、

で表わされるアルキル基、アリール基が挙げられる。

Rで表わされるアルケニル基としては、炭素数2～32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

Rで表わされるシクロアルケニル基としては、炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。

Rで表わされるスルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；

スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；

ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；

アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；

カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；

スルファモイル基としてはアルキルスルファモ

アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、フレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ヘテロ環チオの各基、ならびにスピロ化合物類基、有機炭化水素化合物類基等も挙げられる。

Rで表わされるアルキル基としては、炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

Rで表わされるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

Rで表わされるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表わされるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表わされるアルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記R

イル基、アリールスルファモイル基等；

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；

カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；

フレイド基としてはアルキルフレイド基、アリールフレイド基等；

スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；

ヘテロ環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等；

ヘテロ環オキシ基としては5～7員のヘテロ環を有するものが好ましく、例えば3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-ピニルテトラゾール-5-オキシ基等；

ヘテロ環チオ基としては、5～7員のヘテロ環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、

2-ベンゾチアゾリルチオ基、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ基等；

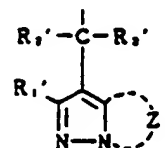
シロキシ基としてはトリノテルシロキシ基、トリエテルシロキシ基、ジノテルブテルシロキシ基等；

イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘブタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；

スピロ化合物残基としてはスピロ〔3, 3〕ヘプタン-1-イル等；

有機炭化水素化合物残基としてはピシクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-1-イル、トリシクロ〔3, 3, 1, 1''] デカン-1-イル、7, 7-ジノナールピシクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

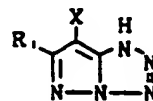
Xの変わる発色現像主薬の炭化体との反応により縮脱しうる基としては、例えばハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）及びアルコキシ、アリアルオキシ、ヘテロ環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリアルオキシカルボニル、アルキルオキシザリルオキシ、アルコキシオキシザリルオキシ、アルキルチオ、アリアルチオ、ヘテロ環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホニルアミド、N原子で結合した含窒素ヘテロ環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリアルオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、



(R₁' は前記 R と同様であり、Z' は前記 Z と同様であり、R₂' 及び R₂' は水素原子、アリアル基、アルキル基又はヘテロ環基を表わす。) 等の各基が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子、特に塩素原子である。

又 Z 又は Z' により形成される含窒素複素環としては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環又はテトラゾール環等が挙げられ、前記環が有してもよい置換基としては前記 R について

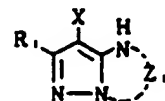
一般式〔M-VI〕



前記一般式〔M-II〕～〔M-VI〕において R₁、R₂ 及び X は前記 R 及び X と同様である。

又、一般式〔M-I〕の中でも好ましいのは、下記一般式〔M-VII〕で表わされるものである。

一般式〔M-VII〕

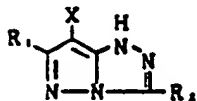


式中 R₁、X 及び Z は一般式〔M-I〕における R、X 及び Z と同様である。

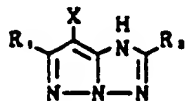
前記一般式〔M-II〕～〔M-VI〕で表わされるマゼンタカプラーの中で特に好ましいものは一般式〔M-II〕で表わされるマゼンタカプラーである。

前記複素環上の置換基 R 及び R₁、として最も好ましいのは、下記一般式〔M-IX〕により表わされるものである。

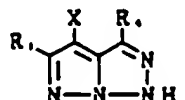
一般式〔M-II〕



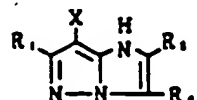
一般式〔M-III〕



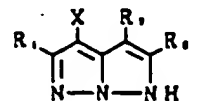
一般式〔M-IV〕



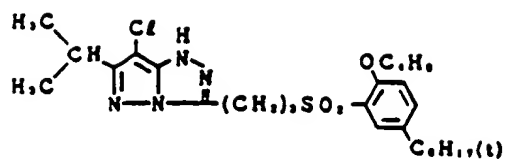
一般式〔M-V〕



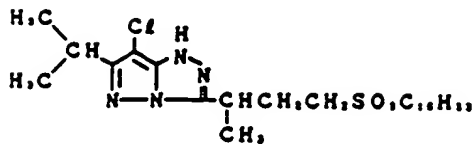
一般式〔M-VI〕



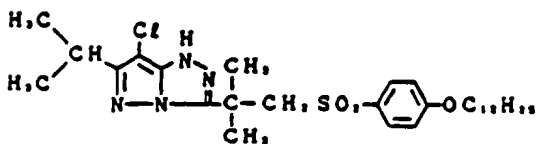
9



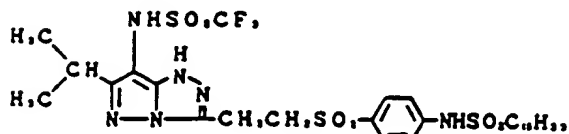
10



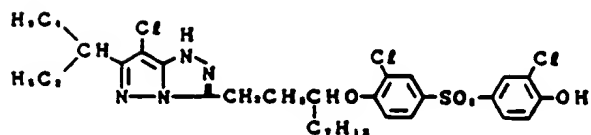
11



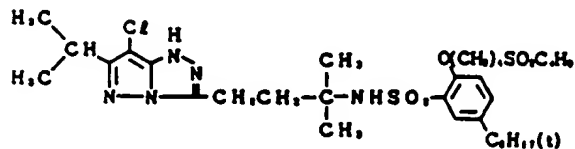
12



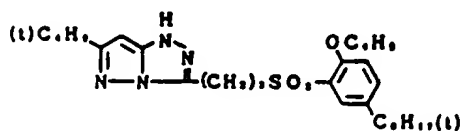
17



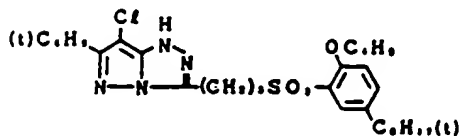
18



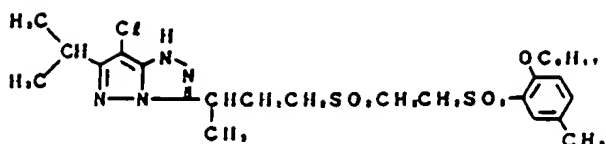
19



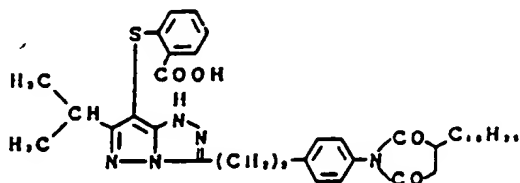
20



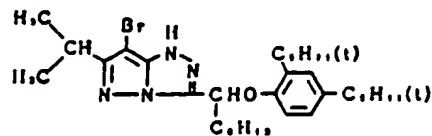
13



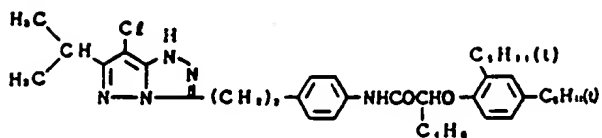
14



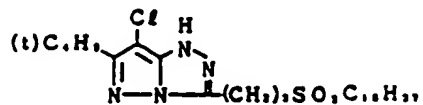
1-5



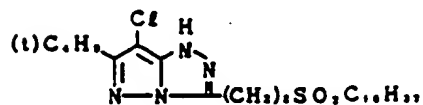
16



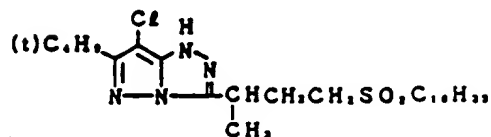
21



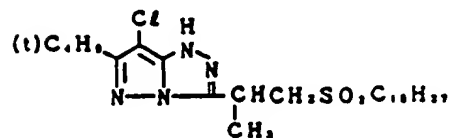
2 2



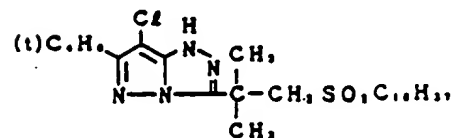
23



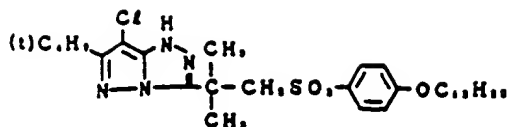
24



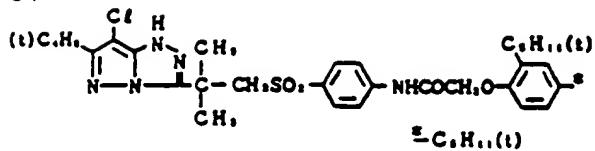
25



26

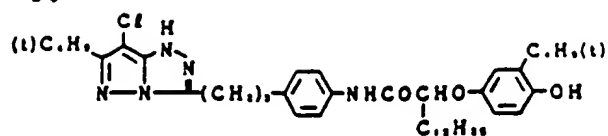


27

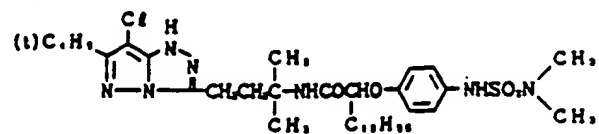


以下空白

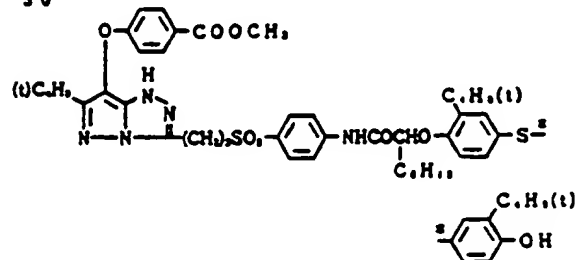
28



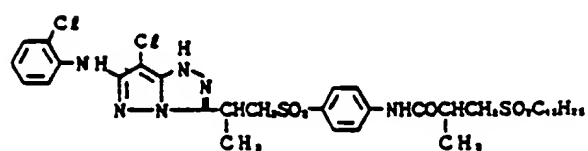
29



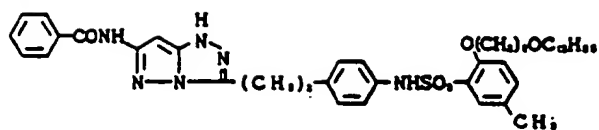
30



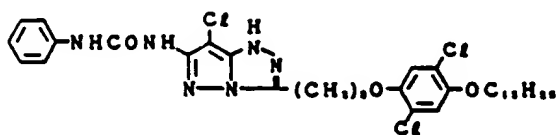
31



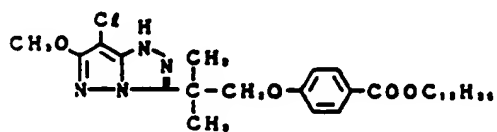
32



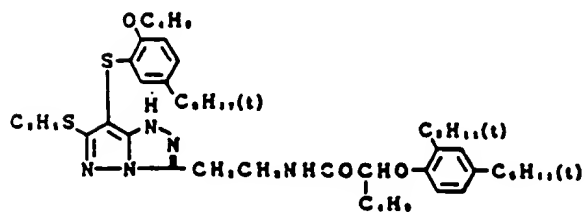
33



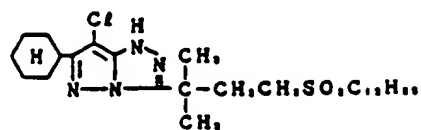
34



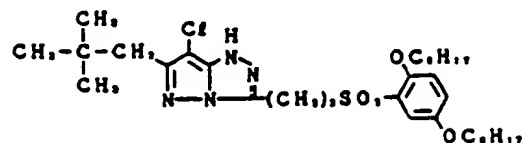
35



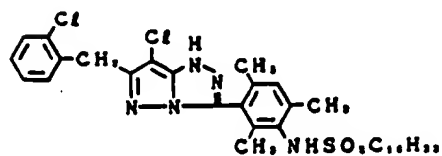
36



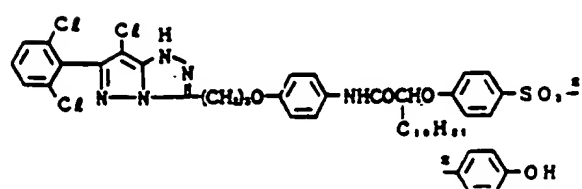
37



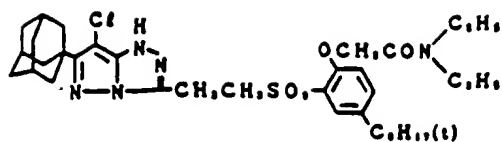
38



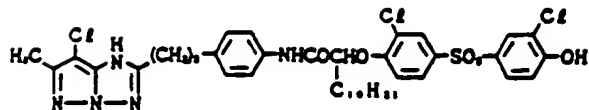
39



40



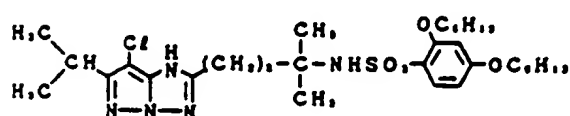
41



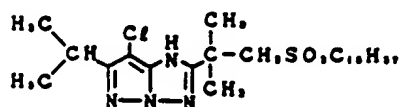
42



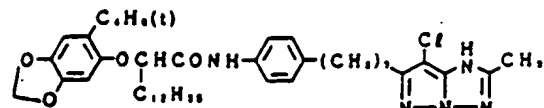
43



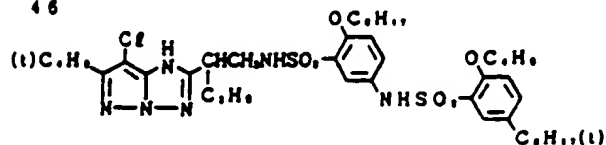
44



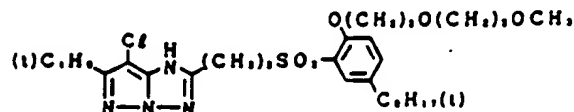
45



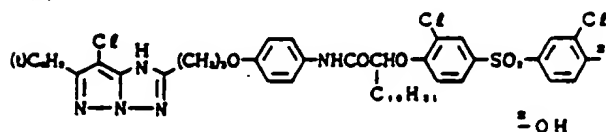
46



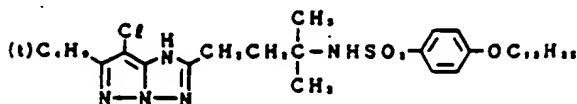
47



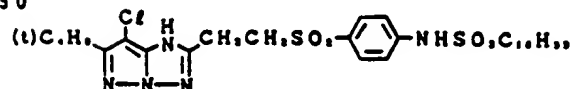
48



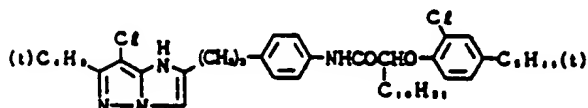
49



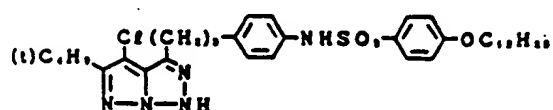
50



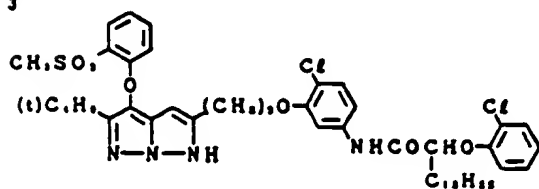
51



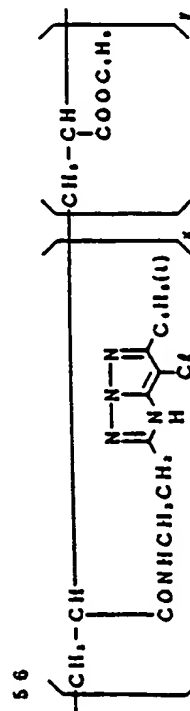
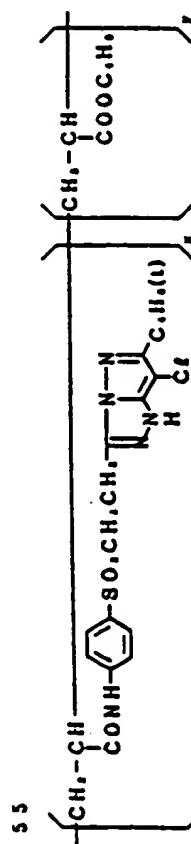
52



53



54



以上の本発明に係るマゼンタカブラーの代表的具体例の他に、本発明に係るマゼンタカブラーの具体例としては特開昭 61-9791号明細書の第66頁～122頁に記載されている化合物の中でNo. 1～4, 6, 8～17, 19～24, 26～43, 45～59, 61～104, 106～121, 123～162, 164～223で示されるマゼンタカブラーを挙げることができる。

以下
大段
白

前記一般式〔M-1〕で表わされるマゼンタカブラー（以下、本発明のマゼンタカブラーという）はジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ（Journal of the Chemical Society）、パーキン（Perkin）I（1977）、2047～2052、米国特許 3,725,067号、特開昭59-99437号、同58-42045号、同59-182548号、同59-171956号、同60-33552号、同60-43659号、同60-172982号及び同60-190779号等を参考にして当業者ならば容易に合成することができる。

本発明のマゼンタカブラーは通常ハログゲン化銀1モル当り 1×10^{-3} モル～1モル、好ましくは 1×10^{-4} モル～ 8×10^{-1} モルの範囲で用いることができる。

また本発明のマゼンタカブラーは他の種類のマゼンタカブラーと併用することもできる。

本発明者等は、鋭意検討の結果、本発明の一般式〔M-I〕で表わされるマゼンタカブラーと共に、本発明の一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも一つを併用した場合、本発明のマゼン

タカブラーから得られるマゼンタ色素顔料の光に対する安定性が飛躍的に向上する事を見出したのである。

以後、特に新わりのない限り本発明に係る前記一般式〔I〕で示される化合物は、本発明に係るマゼンタ色素顔料安定化剤と称する。

本発明に係るマゼンタカブラーと併せて用いられる本発明に係るマゼンタ色素顔料安定化剤はマゼンタ色素顔料の光による退色防止効果を有している。

一般式〔I〕で表わされる化合物について説明する。

一般式〔I〕において、 R_1 で表わされるアルキル基は炭素数1～24の直鎖または分岐鎖のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、1-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、1-オクチル基、ペンチル基等）が好ましい。

R_1 で表わされるシクロアルキル基は炭素数5～24のシクロアルキル基（例えばシクロペンチ

ル基、シクロヘキシル基等）が好ましい。

R_1 で表わされるアルケニル基は炭素数3～24のアルケニル基（例えばアリル基、2,4-ペンテジエニル基等）が好ましい。

R_1 で表わされるアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R_1 で表わされる複素環基としては例えばピリッル基、イミダゾリル基、チアゾリル基等が挙げられる。

R_1 で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

R_1 で表わされる有機炭化水素基としては例えばビスシクロ〔2,2,1〕ヘプチル基等が挙げられる。

R_1 で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基としては例えばフェニルスルホニル基等が挙げられる。

R_1 で表わされるこれらの各基はさらに置換基

を有するものも含み、例えばアルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アミノ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられ、アルキル基以外の R_1 で表わされる基の置換基としては上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。

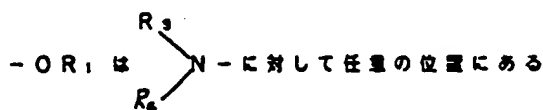
R_1 として好ましいものはアルキル基である。

一般式 [I] において、 R_2 で表わされるベンゼン環に置換可能な基は、代表的なものとしてハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基（例えばアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等）、スルファモイル基（例えばアルキルスルファモイル基、アリールス

ルファモイル基等）、アミノ基（置換アミノ基を含む）、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基等が挙げられるが、これらのうち R_2 として好ましいものはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基である。 R_2 で表わされる基はさらに置換基を有していてもよい。

s は 0~4 の整数を表すが、好ましくは 0~2 である。 s が 2 以上のとき、 R_2 は同一であっても異なってもよく、 R_2 同志で環を形成してもよい。また R_2 は $-OR_1$ と結合して環を形成してもよい。

また、一般式 [I] の R_3 で示される基における R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 で表わされるアルキル基、アリール基および複環基は R_1 において述べたアルキル基、アリール基および複環基と同義である。

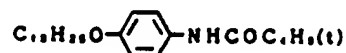


ことができるが、好ましくはパラ位である。

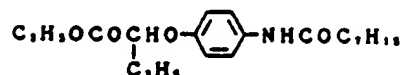
以下に一般式 [I] で表わされる化合物である本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の代表例を示すが、これらに限定されるものではない。

以テ表シ
ル

B-1



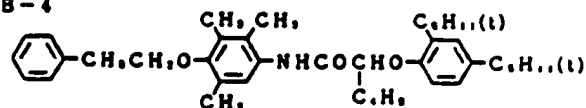
B-2



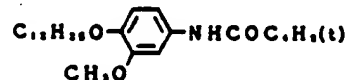
B-3



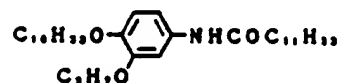
B-4



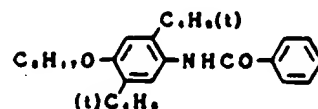
B-5



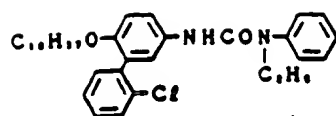
B-6



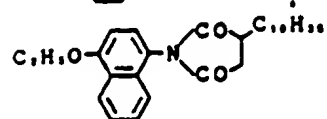
B-7



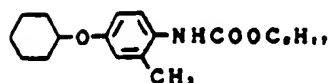
B-8



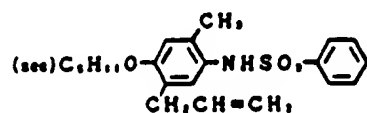
B-9



B-10



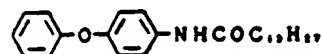
B-11



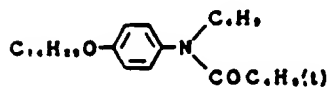
B-12



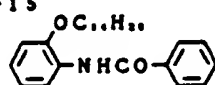
B-13



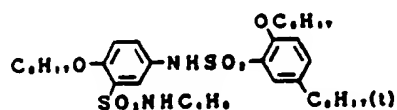
B-14



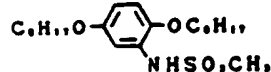
B-15



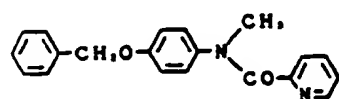
B-24



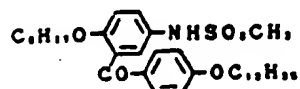
B-25



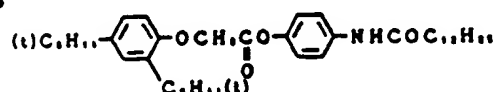
B-26



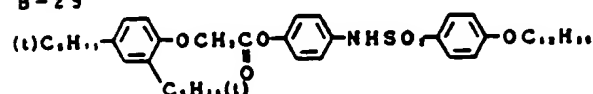
B-27



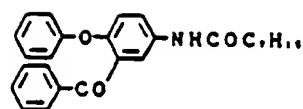
B-28



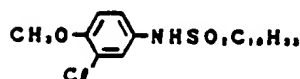
B-29



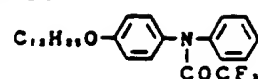
B-16



B-17



B-18



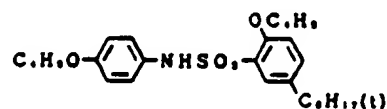
B-19



B-20



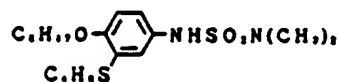
B-21



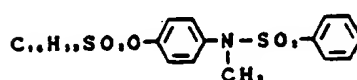
B-22



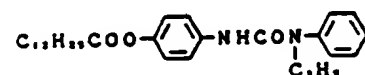
B-23



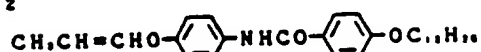
B-30



B-31



B-32



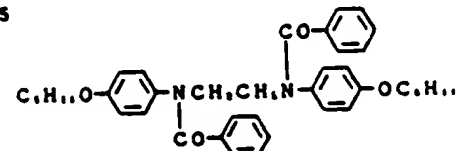
B-33



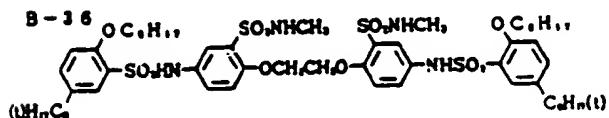
B-34



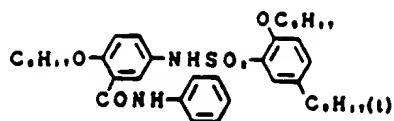
B-35



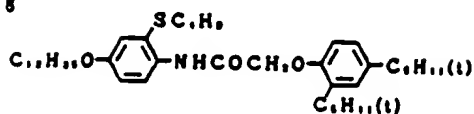
B-36



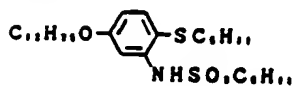
B-37



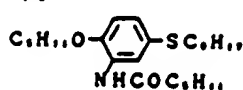
B-38



B-39



B-40



以て白

ンダー中に界面活性剤を用いて乳化分散した後、目的とする親水性コロイド溶液中に添加すればよい。

本発明のハロゲン化感写感光材料においては、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の他に更に特開昭 61-188344号明細書の第 106～120頁に記載されているマゼンタ色素顔料安定化剤、即ち、同明細書の一般式〔X〕で表わされるフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物を併用することもできる。

以下、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤に併用して好ましいフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物の具体例を示す。

以て白

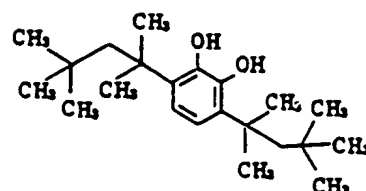
一般式〔I〕で表わされる本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤は特公昭 61-31862号明細書に記載されている方法で合成できる。

本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤の使用量は、本発明のマゼンタカラーに対して 5～300モル%が好ましく、より好ましくは 10～200モル%である。

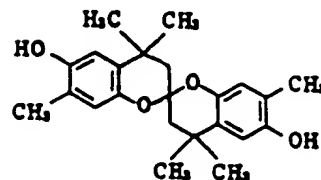
本発明のマゼンタカラーと本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤は同一層中で用いられるのが好ましいが、該カラーが存在する層に隣接する層中に該安定化剤を用いてもよい。

本発明のマゼンタカラー、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤等の親水性化合物は、固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等種々の方法を用いてハロゲン化感写感光材料へ添加することができる。例えば水中油滴型乳化分散法は、マゼンタカラー等の親水性添加物を通常、沸点約 150℃以上の高沸点有機溶媒に、必要に応じて低沸点、及び/または水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バイ

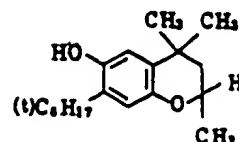
PH-1



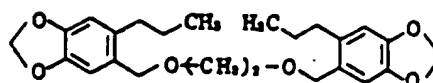
PH-2



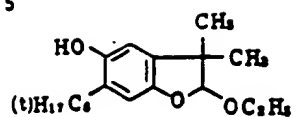
PH-3



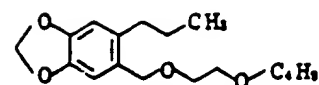
PH-4



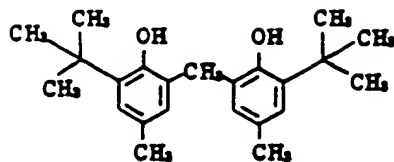
PH - 5



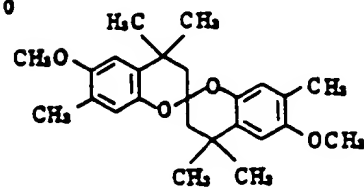
PH - 9



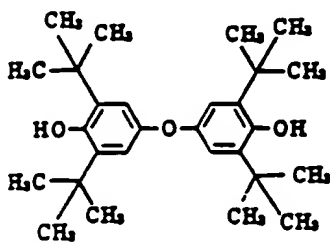
PH - 6



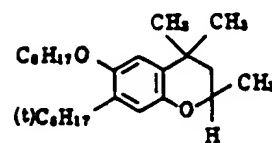
PH - 10



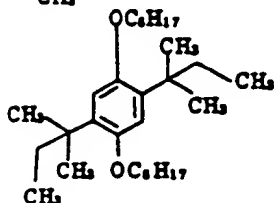
PH - 7



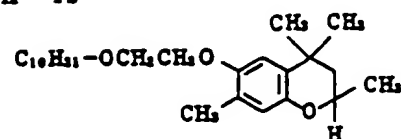
PH - 11



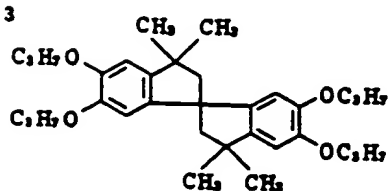
PH - 8



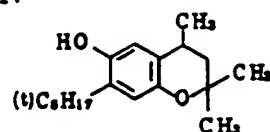
PH - 12



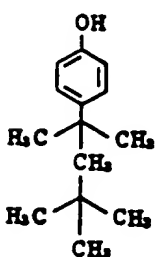
PH - 13



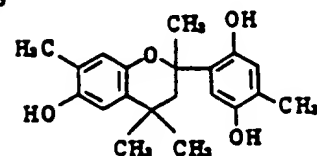
PH - 17



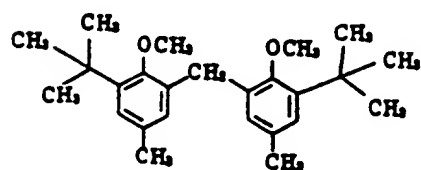
PH - 14



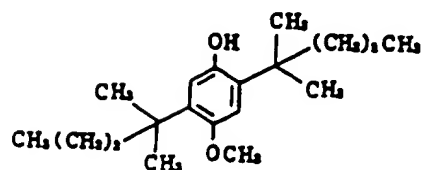
PH - 18



PH - 15



PH - 16



155 余白

このフェノール系化合物もしくはフェニルエーテル系化合物を併用する場合は、本発明のマゼンタ色素面塗安定化剤に対して 200モル%以下が好ましく、より好ましくは 140モル%以下の量で使用するものである。

適量の前記フェノール系化合物及びフェニルエーテル系化合物を前記本発明のマゼンタ色素面塗安定化剤と併用した場合は、併用による相乗効果が認められる場合もある。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー印刷紙などに適用することができるが、とりわけ直接感用に供されるカラー印刷紙に適用した場合に本発明の効果が有効に発揮される。

このカラー印刷紙をはじめとする本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、単色用のものでも多色用のものでも良い。多色用ハロゲン化銀写真感光材料の場合には、減色染色再現を行うために、通常は写真用カラーとして、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各カラーを含有するハロゲン化銀

乳剤固ならびに非感光性層が支持体上に適宜の厚さ及び層順で積層した構造を有しているが、該厚さ及び層順は重点性能、使用目的によって適宜変更しても良い。

イエローカラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド系及びビバロイルアセトアニリド系化合物などを用いることができる。その具体例は米国特許 2,875,057号、同 3,265,506号、同 3,408,194号、同 3,551,155号、同 3,582,322号、同 3,725,072号、同 3,891,445号、西独特許 1,547,868号、西独出願公開 2,219,917号、同 2,261,361号、同 2,414,006号、英特許 1,425,020号、特公昭 51-10783号、特開昭 47-26133号、同 48-73147号、同 51-102636号、同 50-6341号、同 50-123342号、同 50-130442号、同 51-21827号、同 50-87650号、同 52-82424号、同 52-115219号などに記載されたものである。

シアンカラーとしては、フェノール系化合物、ナフトール系化合物などを用いることができる。その具体例は、米国特許 2,369,929号、同 2,434

,272号、同 2,474,293号、同 2,521,908号、同 2,895,826号、同 3,034,892号、同 3,311,476号、同 3,458,315号、同 3,476,563号、同 3,583,971号、同 3,591,383号、同 3,787,411号、同 4,004,929号、西独特許出願 (O L S) 2,414,830号、同 2,454,329号、特開昭 48-59838号、同 51-26034号、同 48-5055号、同 51-148828号、同 52-69824号、同 52-90932号などに記載のものである。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤（以下本発明のハロゲン化銀乳剤という。）には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることが出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金属増感法などにより化学増感される。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において、増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、色カブリ防止剤、硬膜剤、可塑剤、ポリマーラテックス、紫外線吸収剤、ホルマリンスカルベンジャー、媒染剤、現像促進剤、現像遅延剤、蛍光増白剤、マット剤、潤滑剤、帯電防止剤、界面活性剤等を任意に用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、種々のカラー現像処理を行うことにより画像を形成することができる。

〔発明の具体的効果〕

本発明のマゼンタカラーとマゼンタ色素面塗安定化剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料によれば、従来、特に光、熱、湿度に対し堅牢度が小さいマゼンタ色素面塗の堅牢性を向上させ、具体的に、光に対する 褪色、光、熱、湿度に対する未現色部の Y-スチインの発生が良好に防止されるものである。

〔発明の具体的実施例〕

以下実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

実施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に、ゼラチン (15.0g/100cm²)、下記に示すマゼンタカプラー (1) (6.0g/100cm²) を 2.5-ブー (tert-オクチルヒドロキノン (0.8g/100cm²) と共にワブチルフタレート (5.0g/100cm²) に溶解し乳化分散した後、過酸化水素 (臭化量 80 モル%, 塗布重量 3.8g/100cm²) と混合し塗布、乾燥して試料 1 を得た。

上記試料 1 にマゼンタ色素顔料安定化剤として、比較化合物-1 をマゼンタカプラーと等モル添加した試料 2 を得た。

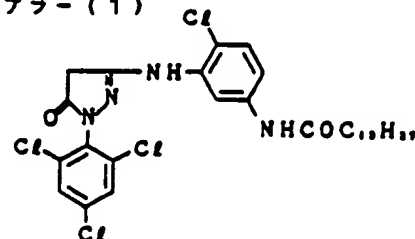
上記試料 1 に本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤 B-1 をカプラーと等モル添加して試料 3 を得た。

上記試料 1 のマゼンタカプラーを本発明のマゼンタカプラー例示 No. 9、20、46 (塗布重

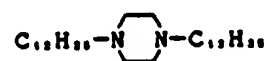
量 2.3g/100cm²) に、それぞれ代えた以外は同様にして試料 No. 4、7、10 を得た。

上記試料 4、7、10 において、それぞれ前記マゼンタ色素顔料安定化剤として比較化合物-1 をカプラーと等モル添加してそれぞれ試料 5、8、11 を得、さらに比較化合物-1 に代えて、本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤 B-1 をカプラーと等モル添加してそれぞれ試料 6、9、12 を得た。

比較カプラー (1)



比較化合物 (1)



以下余白

上記で得た試料を常法に従って光学検査を通して露光後、次の工程で処理を行った。

〔処理工程〕	処理温度	処理時間
発色現像	33℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
水洗	33℃	3分
乾燥	50~80℃	2分

各処理液の成分は以下の通りである。

〔発色現像液〕

ベンジルアルコール	12g
ジエチレングリコール	10g
炭酸カリウム	25g
臭化ナトリウム	0.6g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
N-エチル-N-β-メタンスルホン	
アミドエチル-3-メチル-4-	
アミノアニリン硫酸塩	4.5g
水を加えて1ℓとし、NaOHにより pH10.2 に調整。	

〔漂白定着液〕

チオ硫酸アンモニウム	120g
メタ亜硫酸ナトリウム	15g
無水亜硫酸ナトリウム	3g
EDTA第2鉄アンモニウム塩	65g
水を加えて1ℓとし、pHを6.7~6.8に調整。	

上記で処理された試料 1~10 を露度計 (小西六写真工業株式会社製 KD-7R 型) を用いて露度を以下の条件で測定した。

上記各処理済試料をキセノンフェードメーターに 14 日間照射し、色素顔料の耐光性と未発色部の Y-スチーンを調べる一方、各試料を 60℃、80% RH の高温、高湿の雰囲気下に 14 日間放置し、色素顔料の耐湿性と未発色部の Y-スチーンを調べた、得られた結果を第 1 表に示す。

但し、色素顔料の耐光性、耐湿性の各項目の評価は以下の通りである。

〔残存率〕

初露度 1.0 に対する耐光、耐湿試験後の色素残留パーセント。

(YS)

耐光、耐熱試験後のＹ－ステインの濃度から、耐光、耐熱試験前のＹ－ステインの濃度を差し引いた値。

以下空白

第 1 表

試料番号	カプラー	色素顔料安定化剤	耐 光 性		耐 熱 性	
			残存率	YS	残存率	YS
1 (比較)	比較カプラー (1)	-	35%	0.60	88%	0.53
2 (比較)	比較カプラー (1)	比較化合物 - 1	37	0.59	89	0.56
3 (比較)	比較カプラー (1)	B-1	44	0.55	94	0.51
4 (比較)	9	-	22	0.06	100	0.07
5 (比較)	9	比較化合物 - 1	60	0.11	102	0.08
6 (本発明)	9	B-1	75	0.05	101	0.06
7 (比較)	20	-	30	0.06	102	0.06
8 (比較)	20	比較化合物 - 1	69	0.08	100	0.07
9 (本発明)	20	B-1	78	0.05	98	0.06
10 (比較)	46	-	15	0.08	100	0.09
11 (比較)	46	比較化合物 - 1	53	0.11	97	0.10
12 (本発明)	46	B-1	70	0.06	101	0.06

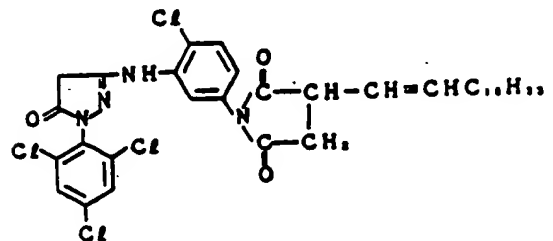
第 1 表から明らかなように、本発明のカプラーを使用して作製された試料 4、7、10 は従来の 4 当量型の 3-アニリノ-5-ピラズロン型カプラーを使用して作成された試料 1 に比べ、耐光、耐熱試験でＹ－ステインが極めて発生しにくいことがわかるが、光により容易に褪色してしまうことがわかる。試料 5、8、11 は、本発明のカプラーに比較化合物-1 を併用して作製された試料であるが、これにより確かに光による色素顔料の褪色は改良されるが耐光試験でのＹ－ステインを改良することはできない。

一方、本発明のカプラーと色素顔料安定化剤を用いて作製された試料 6、9、12 では、光、熱、湿度に対する耐性試験で色素顔料の褪色が小さく、また未発色部のＹ－ステインもほとんど発生しないことがわかる。これは従来の 4 当量型の 3-アニリノ-5-ピラズロン型カプラーと比較または本発明の色素顔料安定化剤とのいずれの組み合わせ (試料 2、3) でも出来なかったことである。

実施例 2

カプラーとマゼンタ色素顔料安定化剤を第 2 表に示す組み合わせで、実施例 1 と全く同じように塗布し、試料 13～28 を作製した。試料 13～28 を実施例 1 に記載された方法で処理した。更にこれらの試料を実施例 1 と同様に耐光性試験を施して第 2 表に示す結果を得た。

比較カプラー (2)



以下空白

第 2 表

試料番号	カプラー	色素顔料 安定化剤	耐 光 性	
			残存率	YS
13 (比較)	比較カプラー (2)	B-1	48%	0.54
14 (比較)	比較カプラー (2)	B-28	46%	0.52
15 (比較)	比較カプラー (2)	PH-8	60%	0.55
16 (比較)	比較カプラー (2)	PH-10	61%	0.61
17 (比較)	18	PH-8	54%	0.13
18 (比較)	18	PH-10	56%	0.14
19 (比較)	29	PH-8	62%	0.16
20 (比較)	29	PH-10	63%	0.15
21 (本発明)	18	B-13	72%	0.06
22 (本発明)	18	B-1	76%	0.06
23 (本発明)	29	B-1	75%	0.05
24 (本発明)	29	B-20	74%	0.05
25 (本発明)	29	B-28	69%	0.07
26 (本発明)	29	B-1	81%	0.08
		PH-8		
27 (本発明)	29	B-1	83%	0.10
		PH-10		
28 (本発明)	29	B-1	83%	0.10
		PH-13		

実施例 3

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に、下記の各層を支持体側から順次塗設し、多色用ハロゲン化銀写真感光材料を作成し、試料 29 を得た。

第 1 層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエローカプラーとして α -ピバロイル- α -(2, 4-ジオキソ-1-ベンズルイミダゾリジ-3-イル)-2-クロロ-5-[γ -(2, 4-ジ- γ -アミルフェノキシ)ブチルアミド]アセトアニリドを 6.8mg/100c μ 、青感性感化銀乳剤 (臭化銀 85 モル% 含有) を墨に換算して 3.2mg/100c μ 、クアチルフタレート を 3.5mg/100c μ 、及びゼラチンを 13.5mg/100c μ の塗布付着となるように塗設した。

第 2 層：中間層

2, 5-ジ- γ -オクチルハイドロキノンを 0.5mg/100c μ 、クアチルフタレート を 0.5mg/100c μ 、及びゼラチンを 9.0mg/100c μ となる様に塗設した。

(第 2 表において、試料 26、27 および 28 にはモル比で B-10 と PH 化合物を 2 : 1 の割合で用い、色素顔料安定化剤の総量は他の試料に用いた色素顔料安定化剤と同じモル量である。)

第 2 表から明らかなように、従来から用いられている、4 当量型の 3-アニリノ-5-ピラゾロン型カプラーに本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤を併用した場合 (試料 13、14) 及び本発明のカプラーに従来よく用いられているマゼンタ色素顔料安定化剤を併用した場合 (試料 17、18、19、20) では、耐光試験での褪色、未発色部の Y-ステインを改良することはできず、本発明のカプラーと本発明のマゼンタ色素顔料安定化剤を併用することによりはじめて前記した改良項目をすべてを達成できることがわかる。

また、本発明のカプラーに本発明の色素顔料安定化剤及び従来の色素顔料安定化剤を併用した場合 (試料 26、27、28) では、耐光試験での Y-ステインは若干増加するが残存率においては併用による相乗効果が明白らかに認められる。

第 3 層：緑感性ハロゲン化銀乳剤層

前記マゼンタカプラー例示 No. 25 を 3.5mg/100c μ 、緑感性感化銀乳剤 (臭化銀 80 モル% 含有) を墨に換算して 2.5mg/100c μ 、クアチルフタレートを 3.0mg/100c μ 、及びゼラチンを 12.0mg/100c μ となる様に塗設した。

第 4 層：中間層

紫外線吸収剤の 2-(2-ヒドロキシ-3-sec-ブチル-5- γ -ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールを 2.5mg/100c μ 、クアチルフタレートを 3.0mg/100c μ 、2, 5-ジ- γ -オクチルハイドロキノンを 0.5mg/100c μ 、及びゼラチン 12.0mg/100c μ となる様に塗設した。

第 5 層：赤感性ハロゲン化銀乳剤層

シアノカプラーとして 2-[α -(2, 4-ジ- γ -ベンチルフェノキシ)ブタンアミド]-4, 6-ジクロロ-5-エチルフェノールを 4.2mg/100c μ 、赤感性感化銀乳剤 (臭化銀 80 モル% 含有) を墨に換算して 3.0mg/100c μ 、トリクレフルフォスフェートを 3.5mg/100c μ 、及びゼラチ

第 3 表

試料番号	色素画像安定化剤	添加量 モル%/カプラー	マゼンタ色素 画像耐光残存率
29 (比較)	—	—	21%
30 (本発明)	B-13	50	48
31 (本発明)	B-13	100	64
32 (本発明)	B-13	150	79
33 (本発明)	B-1	50	54
34 (本発明)	B-1	100	68
35 (本発明)	B-1	150	84
36 (本発明)	B-20	50	51
37 (本発明)	B-20	100	66
38 (本発明)	B-20	150	82

ンを11.5mg/100ccとなる様に塗設した。

第6層：中間層

第4層と同じ。

第7層：保護層

ゼラチンを8.0mg/100ccとなる様に塗設した。

上記試料29において、第3層に本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を第3表に示すような割合で添加し、重層試料30～38を作成し、実施例1と同様に露光し、処理した後、耐光試験（キセノンフェードメータに20日間照射した）を行った。結果を併せて第3表に示した。

以下余白

以下余白

この結果から、本発明の色素画像安定化剤は、本発明のマゼンタカプラーの色素画像安定化に有効であり、その結果は添加量を増す程大きくなる。さらに、本発明の試料ではマゼンタ色素の褪色が極めて小さく、全体のカラー写真感光材料としてのイエロー、シヤンのカプラーとでカラーバランスが良く、色再現性の極めて良好なものであることがわかる。

また、試料34における本発明の色素画像安定剤B-1を、B-3、B-10、B-17、B-19、B-21、B-24、B-32、B-34、B-36、B-37にそれぞれ置きかえて同様に試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色素の褪色が極めて小さく全体のカラー写真材料としてのカラーバランスが良く、色再現性が良好であり、本発明の色素画像安定剤が有効に作用していることがわかった。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 宮夫